

10/50225757

Rec'd PCT/PTO 23 JUL 2004

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 2 月 19 日 (19.02.2004)

PCT

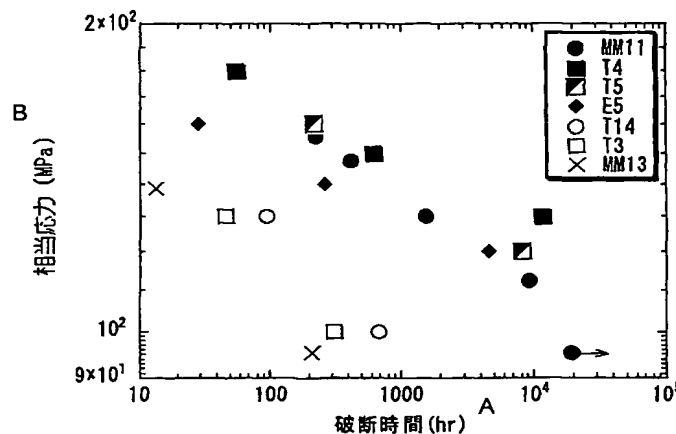
(10) 国際公開番号
WO 2004/015154 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C22C 33/02 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 大塚 智史 (OHT-SUKA, Satoshi) [JP/JP]; 〒311-1313 茨城県 東茨城郡大洗町 成田町 4 0 0 2 核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター内 Ibaraki (JP). 鶴飼 重治 (UKAI, Shigeharu) [JP/JP]; 〒311-1313 茨城県 東茨城郡大洗町 成田町 4 0 0 2 核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター内 Ibaraki (JP). 皆藤 威二 (KAITO, Takeji) [JP/JP]; 〒311-1313 茨城県 東茨城郡大洗町 成田町 4 0 0 2 核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター内 Ibaraki (JP). 成田 健 (NARITA, Takeshi) [JP/JP]; 〒311-1313 茨城県 東茨城郡大洗町 成田町 4 0 0 2 核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター内 Ibaraki (JP). 藤原 優行 (FUJIWARA, Masayuki) [JP/JP]; 〒651-2271 兵庫県神戸市西区 高塚台 1 丁目 5-5 株式会社コベルコ科研内 Hyogo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010081
- (22) 国際出願日: 2003 年 8 月 7 日 (07.08.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-231780 2002 年 8 月 8 日 (08.08.2002) JP
特願2003-276554 2003 年 7 月 18 日 (18.07.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 核燃料サイクル開発機構 (JAPAN NUCLEAR CYCLE DEVELOPMENT INSTITUTE) [JP/JP]; 〒319-1184 茨城県 那珂郡東海村 村松 4 番地 4 9 Ibaraki (JP).

[続葉有]

(54) Title: DISPERSED OXIDE REINFORCED MARTENSITIC STEEL EXCELLENT IN HIGH TEMPERATURE STRENGTH AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 高温強度に優れたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼およびその製造方法



A...RUPTURE TIME (hr)
B...CORRESPONDING STRESS (MPa)

(57) Abstract: A dispersed oxide reinforced martensitic steel containing Y_2O_3 particles dispersed therein, which has a chemical composition in mass %: C: 0.05 to 0.25 %, Cr: 8.0 to 12.0 %, W: 0.1 to 4.0 %, Ti: 0.1 to 1.0 %, Y_2O_3 : 0.1 to 0.5 %, and the balance: Fe and inevitable impurities, wherein the content of Ti is adjusted, within the above range of 0.1 to 1.0 %, so as for an excessive oxygen amount (ExO) to satisfy the following: $0.22 \times \text{Ti}(\text{mass \%}) < \text{ExO}(\text{mass \%}) < 0.46 \times \text{Ti}(\text{mass \%})$; and a method for producing the martensitic steel which comprises carrying out the mechanical alloying of raw material powders in an atmosphere of an ultra high purity Ar of 99.9999 % or more, or carrying out the mechanical alloying with a reduced agitating energy, or using a metallic Y powder or a Fe_2Y powder in place of a Y_2O_3 powder, to thereby suppress the amount of oxygen being incorporated into the steel and control the amount of the excessive oxygen within a predetermined range. The dispersed oxide reinforced martensitic steel contains dispersed oxide particles being finely divided and having an enhanced density, and thereby exhibits excellent strength at a high temperature.

[続葉有]

WO 2004/015154 A1



(74) 代理人: 清水 千春, 外(SHIMIZU, Chiharu et al.); 〒 添付公開書類:
104-0061 東京都中央区銀座8丁目16番13号中 ー 国際調査報告書
銀・城山ビル4階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR). 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 質量%で、Cが0.05~0.25%、Crが8.0~12.0%、Wが0.1~4.0%、Tiが0.1~1.0%、 Y_2O_3 が0.1~0.5%、残部がFeおよび不可避不純物からなる Y_2O_3 粒子を分散させたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼であって、鋼中の過剰酸素量ExOが $0.22 \times Ti$ (質量%) $< ExO$ (質量%) $< 0.46 \times Ti$ (質量%)となるようにTi含有量を前記0.1~1.0%の範囲内で調整することにより分散酸化物粒子を微細高密度化し、高温強度に優れたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼が得られる。原料粉末を機械的合金化処理する過程で、99.9999%以上の超高純度Ar雰囲気で行うこと、攪拌エネルギーを小さくすること、 Y_2O_3 粉末の代わりに金属Y粉末または Fe_2Y 粉末を使用することによって、鋼中に混入する酸素量を抑制して過剰酸素量を所定範囲とすることもできる。

明 細 書

高温強度に優れたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼
およびその製造方法

技 術 分 野

本発明は、高温強度に優れたマルテンサイト系酸化物分散強化型（ODS）鋼およびこれを製造する方法に関するものである。

本発明のマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼は、優れた高温強度やクリープ強度が求められる高速増殖炉燃料被覆管用材料、核融合炉第一壁材料、火力発電用材料等に好ましく利用できる。

背 景 技 術

優れた高温強度と耐中性子照射特性が要求される原子炉、特に高速炉の構成部材には、従来よりオーステナイト系ステンレス鋼が用いられてきたが、耐スエリング特性などの耐照射特性に限界がある。一方、マルテンサイト系ステンレス鋼は耐照射特性に優れるものの、高温強度が低い欠点がある。

そこで、耐照射特性と高温強度特性の両方を具備した材料として、マルテンサイト系酸化物分散強化型鋼が開発され、この鋼中にTiを添加して酸化物分散粒子を微細分散化させることによって、高温強度を向上させる技術が提案されている。

例えば特開平5-18897号公報には、質量%で、C：0.05～0.25%、Si：0.1%以下、Mn：0.1%以下、Cr：8～12%（但し12%は含まず）、Mo+W：0.1～4.0%、O（Y₂O₃ およびTiO₂ 分は除く）：0.01%以下、残部がFeおよび不

可避不純物からなり、かつ平均粒径 1000 \AA 以下の Y_2O_3 と TiO_2 による複合酸化物粒子が $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 = 0.1 \sim 1.0\%$ 、分子比で $\text{TiO}_2 / \text{Y}_2\text{O}_3 = 0.5 \sim 2.0$ の範囲で基地に均一に分散されている焼戻しマルテンサイト系酸化物分散強化型钢が記載されている。

しかしながら、 Y_2O_3 と TiO_2 の合計量とそれらの比率、さらには Mo と W の合計量を特開平 5-18997 号公報の教示のように調整してマルテンサイト系酸化物分散強化型钢を製造しても、酸化物粒子が均一に微細分散化されない場合もあり、この場合には目的とする高温強度の向上効果が達成できないことになる。

発明の開示

そのため本発明は、酸化物粒子が微細化され均一かつ高密度に分散されている組織が確実に得られ、その結果、優れた高温強度が発現するマルテンサイト系酸化物分散強化型钢、およびその製造方法を提供することを目的としてなされたものである。

本発明者等は、マルテンサイト系酸化物分散強化型钢中の過剰酸素量 ExO （鋼中の酸素量から Y_2O_3 中の酸素量を差し引いた値）が高温強度と密接な関係を有することに着目し、鋼中の過剰酸素量を一定の範囲に調整することによって、高温強度を確実に改善できることを見出し、本発明を完成させたものである。

すなわち本発明の高温強度に優れたマルテンサイト系酸化物分散強化型钢は、質量%で、 C が $0.05 \sim 0.25\%$ 、 Cr が $8.0 \sim 12.0\%$ 、 W が $0.1 \sim 4.0\%$ 、 Ti が $0.1 \sim 1.0\%$ 、 Y_2O_3 が $0.1 \sim 0.5\%$ 、残部が Fe および不可避不純物からなる Y_2O_3 粒子を分散させたマルテンサイト系酸化物分散強化型钢において、鋼中の過剰

酸素量 $E \times O$ が

$$0.22 \times Ti \text{ (質量\%)} < ExO \text{ (質量\%)} < 0.46 \times Ti \text{ (質量\%)}$$

となるように Ti 含有量を前記 $0.1 \sim 1.0\%$ の範囲内で調整することにより分散酸化物粒子を微細高密度化したことを特徴とするものである。(なお、以下の本明細書中の記載において「%」は、特に断りのない限り「質量%」を表すものとする。)

かような本発明によれば、鋼中の過剰酸素量 $E \times O$ が所定範囲となるように鋼中の Ti 量を $0.1 \sim 1.0\%$ の範囲内で調整することにより、鋼中に分散した Y_2O_3 粒子を微細高密度化することができ、その結果、鋼の高温短時間強度および高温長時間強度を向上させることが可能となる。

上記したごとく本発明の鋼を製造するに際しては、元素粉末または合金粉末と Y_2O_3 粉末を Ar 雰囲気中で機械的合金化処理することにより得られるが、この製造過程において、鋼中に混入する酸素量を抑制することによって、得られた鋼中の過剰酸素量を所定の範囲になるようにすることもできる。

すなわち本発明は、元素粉末または合金粉末と Y_2O_3 粉末を Ar 雰囲気中で機械的合金化処理することにより、 C が $0.05 \sim 0.25\%$ 、 Cr が $8.0 \sim 12.0\%$ 、 W が $0.1 \sim 4.0\%$ 、 Ti が $0.1 \sim 1.0\%$ 、 Y_2O_3 が $0.1 \sim 0.5\%$ 、残部が Fe および不可避不純物からなる Y_2O_3 粒子を分散させたマルテンサイト系酸化物分散強化型钢を製造する方法において、前記 Ar 雰囲気として純度 99.9999% 以上の Ar ガスを用いることにより、鋼中の過剰酸素量 $E \times O$ を

$$0.22 \times Ti \text{ (質量\%)} < ExO \text{ (質量\%)} < 0.46 \times Ti \text{ (質量\%)}$$

となるようにしたことを特徴とするものである。

さらに本発明は、元素粉末または合金粉末と Y_2O_3 粉末を Ar 雰囲気

気中で機械的合金化処理することにより、Cが0.05～0.25%、Crが8.0～12.0%、Wが0.1～4.0%、Tiが0.1～1.0%、 Y_2O_3 が0.1～0.5%、残部がFeおよび不可避不純物からなる Y_2O_3 粒子を分散させたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼を製造する方法において、機械的合金化処理時の攪拌エネルギーを小さくして攪拌時の酸素巻き込みを抑制することにより、鋼中の過剰酸素量ExOを

$$0.22 \times Ti (\text{質量}\%) < ExO (\text{質量}\%) < 0.46 \times Ti (\text{質量}\%)$$

となるようにしたことを特徴とするものである。

さらにまた本発明は、元素粉末または合金粉末と Y_2O_3 粉末をAr雰囲気中で機械的合金化処理することにより、Cが0.05～0.25%、Crが8.0～12.0%、Wが0.1～4.0%、Tiが0.1～1.0%、 Y_2O_3 が0.1～0.5%、残部がFeおよび不可避不純物からなる Y_2O_3 粒子を分散させたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼を製造する方法において、前記 Y_2O_3 粉末に代えて金属Y粉末または Fe_2Y 粉末を使用することにより、鋼中の過剰酸素量ExOを

$$0.22 \times Ti (\text{質量}\%) < ExO (\text{質量}\%) < 0.46 \times Ti (\text{質量}\%)$$

となるようにしたことを特徴とするものである。

図面の簡単な説明

図1は、各試作材の700℃クリープ破断試験結果を示すグラフである。

図2は、試作材MM11、T5、MM13についての700℃および800℃での引張試験結果を示すグラフであり、(a)は0.2%耐力および(b)は引張強度である。

図3は、Ti添加量0.2%の試作材MM11、T14、MM13、

T 3 の透過型電子顕微鏡写真である。

図 4 は、T i 添加量 0. 5 % の試作材 T 4、T 5 の透過型電子顕微鏡写真である。

図 5 は、各試作材の T i 含有量と過剰酸素量 $E x O$ との関係を示すグラフであり、斜線部分が酸化物分散粒子微細化が達成される $E x O < 0. 46 \times T i$ を満たす領域である。

図 6 は、各試作材の目標過剰酸素量と実測値の関係を示すグラフである。

図 7 は、各試作材の 700℃ 高温クリープ破断試験結果を示すグラフであり、(a) はクリープ破断試験結果を、(b) は 1000 時間破断応力の過剰酸素量依存性をそれぞれ示す。

図 8 は、各試作材の 700℃ 高温クリープ試験結果の $T i O x$ ($E x O / T i$ 原子数比) 依存性を示すグラフであり、(a) は 1000 時間推定破断応力の $T i O x$ 依存性を、(b) は引張強さの $T i O x$ 依存性をそれぞれ示す。

図 9 は、各試作材の T i 添加量と過剰酸素量 $E x O$ との関係をプロットしたグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明のマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼の化学成分およびその限定理由について説明する。

C r は、耐食性の確保に重要な元素であり、8. 0 % 未満となると耐食性の悪化が著しくなる。また 12. 0 % を超えると、靱性および延性の低下が懸念される。この理由から、C r 含有量は 8. 0 ~ 12. 0 % とする。

C は、C r 含有量が 8. 0 ~ 12. 0 % の場合に、組織を安定なマル

テンサイト組織とするためには0.05%以上含有させる必要がある。このマルテンサイト組織は1000～1150℃の焼ならし+700～800℃の焼戻し熱処理により得られる。C含有量が多くなるほど炭化物($M_{23}C_6$ 、 M_6C 等)の析出量が多くなり高温強度が高くなるが、0.25%より多量に含有すると加工性が悪くなる。この理由から、C含有量は0.05～0.25%とする。

Wは、合金中に固溶し高温強度を向上させる重要な元素であり、0.1%以上添加する。W含有量を多くすれば、固溶強化作用、炭化物($M_{23}C_6$ 、 M_6C 等)析出強化作用、金属間化合物析出強化作用により、クリープ破断強度が向上するが、4.0%を超えると δ フェライト量が多くなり、かえって強度も低下する。この理由から、W含有量は0.1～4.0%とする。

Tiは、 Y_2O_3 の分散強化に重要な役割を果たし、 Y_2O_3 と反応して $Y_2Ti_2O_7$ または Y_2TiO_5 という複合酸化物を形成して、酸化物粒子を微細化させる働きがある。この作用はTi含有量が1.0%を超えると飽和する傾向があり、0.1%未満では微細化作用が小さい。この理由から、Ti含有量は0.1～1.0%とする。

Y_2O_3 は、分散強化により高温強度を向上させる重要な添加物である。この含有量が0.1%未満の場合には、分散強化の効果が小さく強度が低い。一方、0.5%を超えて含有すると、硬化が著しく加工性に問題が生じる。この理由から、 Y_2O_3 の含有量は0.1～0.5%とする。

本発明のマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼の一般的製造方法としては、上記した各成分を元素粉末または合金粉末および Y_2O_3 粉末として目標組成となるように混合し、粉末混合物を高エネルギーアトライターに装入してAr雰囲気中で攪拌する機械的合金化処理(メカニカル

アロイング)を行った後、得られた合金化粉末を軟鉄製カプセルに充填して脱気、密封し、 1150°C に加熱して熱間押出し行うことにより合金化粉末を固化させる方法が採用できる。

この製造過程において、機械的合金化処理時のAr雰囲気におけるArガス純度は通常99.99%のものを使用しているが、かような高純度Arガスを用いた場合でも鋼中への酸素の混入は僅かではあるが避けられない。本発明においては、Arガスとして99.9999%以上の超高純度のものを使用することによって、鋼中への酸素の混入を低減でき、その結果、得られた鋼中の過剰酸素量を所定の範囲になるように調整することができる。

また、原料粉末の混合物を高エネルギーアトライターに装入して攪拌することにより機械的合金化処理を行うに際して、アトライター内での攪拌エネルギーを小さくして、攪拌時の酸素巻き込みを抑制することによっても、鋼中の過剰酸素量を低減させることができ、所定の範囲となるように調整することができる。攪拌エネルギーを小さくするための具体的な手段としては、アトライター内部に配設されている攪拌装置(アジテータ)の回転速度を低くすること、あるいは攪拌装置に取り付けられているピンの長さを短くすること等が考えられる。

さらにまた、元素粉末または合金粉末および Y_2O_3 粉末を混合して目標組成に調合する際に、 Y_2O_3 粉末を使用する代わりに金属Y粉末または Fe_2Y を原料粉末として使用することにより、機械的合金化時等の製造プロセスで混入する酸素、あるいは不安定酸化物(Fe_2O_3 等)を添加した場合に増加する鋼中の過剰酸素と、Y金属が反応して熱力学的に安定な Y_2O_3 分散粒子が形成される。その結果、鋼中の過剰酸素量を所定の範囲に効果的に調整することができる。なお、この場合の鋼中の過剰酸素量は、添加金属Yがすべて Y_2O_3 となるものとして

算出する。

試験例

表1は、マルテンサイト系酸化物分散強化型钢試作材の目標組成、成分の特徴、および製造条件をまとめて示している。

[表1]

試作材番号	目標組成	成分の特徴	製造条件
MM11	0.13C-9Cr-2W-0.20Ti-0.35Y ₂ O ₃	基本組成	攪拌エネルギー：小 雰囲気：99.99%Ar
MM13	0.13C-9Cr-2W-0.20Ti-0.35Y ₂ O ₃	基本組成	攪拌エネルギー：大 雰囲気：99.99%Ar
T14	0.13C-9Cr-2W-0.20Ti-0.35Y ₂ O ₃	基本組成	攪拌エネルギー：大 雰囲気：99.99%Ar
T3	0.13C-9Cr-2W-0.20Ti-0.35Y ₂ O ₃ -0.17Fe ₂ O ₃	不安定酸化物 (Fe ₂ O ₃)添加	攪拌エネルギー：大 雰囲気：99.99%Ar
T4	0.13C-9Cr-2W-0.50Ti-0.35Y ₂ O ₃	Ti 増加	攪拌エネルギー：大 雰囲気：99.99%Ar
T5	0.13C-9Cr-2W-0.50Ti-0.35Y ₂ O ₃ -0.33Fe ₂ O ₃	Ti 増加 不安定酸化物 (Fe ₂ O ₃)添加	攪拌エネルギー：大 雰囲気：99.99%Ar
E5	0.13C-9Cr-2W-0.20Ti-0.35Y ₂ O ₃	基本組成	攪拌エネルギー：大 雰囲気：99.9999%Ar

各試作材とも、元素粉末あるいは合金粉末と Y_2O_3 粉末を目標組成に調合し、高エネルギーアトライター中に装入後、Ar雰囲気中で攪拌して機械的合金化処理を行った。アトライターの回転数は約220rpm、攪拌時間は約48hrとした。得られた合金化粉末を軟鉄製カプセルに充填後、高温真空脱気して約1150～1200℃、7～8：1の押出比で熱間押出しを行い、熱間押出棒材を得た。

表1中の各試作材ともに、 Y_2O_3 粉末だけでなくTiを添加して、TiとYの複合酸化物形成により、酸化物分散粒子の微細高密度化を図っている。MM11、MM13、T14およびE5は、組成としては基本組成であり、T3はMM13、T14の基本組成に不安定酸化物(Fe_2O_3)を添加して意図的に過剰酸素量を増加させた試料、T4はMM13、T14の基本組成に対してTi添加量を増加させた試料、T5は不安定酸化物(Fe_2O_3)を添加して過剰酸素量を増加させるとともにTi添加量を増加させた試料である。

また、表1の製造条件（機械的合金化処理条件）における“攪拌エネルギー”とは、機械的合金化処理に際して原料粉末を攪拌するためのアトライター内部に配設した攪拌装置のピンの長さの相違を表わし、“攪拌エネルギー：大”とは通常の高さのピンを使用し、“攪拌エネルギー：小”とは通常より短いピンを使用したことを示している。すなわち、攪拌装置の回転数を同じにしても、ピンが短い場合には通常の高さのピンよりも攪拌エネルギーが小さいため、攪拌時の酸素の巻き込み量が低減される。表1中のMM11のみは、ピンが短かく攪拌エネルギーの小さい攪拌装置を使用した。その他はすべて通常の高さのピンを有する攪拌エネルギーの大きい攪拌装置を使用した。またAr雰囲気については、表1中のE5のみを純度99.9999%の超高純度Arガスを使用し、その他はすべて純度99.99%の高純度Arを使用した。

上記で得られた各試作材の成分分析結果を表 2 にまとめて示す。

[表 2]

化学成分 (wt%)													
區別	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	Ti	Y	O	N	Ar
基本組成目標範圍	0.11	<0.20	<0.20	<0.02	<0.02	<0.20	8.5	1.8	0.18	0.26	0.15	<0.07	<0.007
	0.15						~	~	~	~	~		
目標值	0.13	—	—	—	—	—	9.00	2.00	0.20	0.275	0.20	—	—
MM 1 1	0.14	<0.01	<0.01	0.002	0.003	<0.01	9.00	1.92	0.20	0.28	0.15	0.009	0.003
MM 1 3	0.14	<0.005	<0.01	0.001	0.003	0.01	8.80	1.95	0.21	0.27	0.21	0.009	0.005
T 1 4	0.14	<0.005	<0.01	0.002	0.003	0.04	8.80	1.96	0.21	0.26	0.18	0.013	0.005
T 3	0.13	<0.005	<0.01	0.002	0.003	0.01	8.75	1.93	0.21	0.27	0.22	0.012	0.005
T 4	0.13	<0.005	<0.01	0.002	0.003	0.01	8.72	1.93	0.46	0.27	0.18	0.009	0.005
T 5	0.13	<0.005	<0.01	0.002	0.003	0.01	8.75	1.93	0.46	0.27	0.24	0.011	0.005
E 5	0.13	<0.005	<0.01	<0.005	0.002	0.01	8.89	1.97	0.21	0.28	0.16	0.009	0.005
												Y ₂ O ₃	Ex. 0
												0.36	0.07
												0.343	0.137
												0.330	0.110
												0.343	0.147
												0.343	0.107
												0.343	0.167
												0.356	0.084

〈クリープ破断試験〉

上記で得られた熱間押出棒材のうちT 1 4、T 3、T 4、T 5、E 5は、焼ならし（1 0 5 0℃×1 h r・空冷）＋焼戻し（8 0 0℃×1 h r・空冷）からなる最終熱処理を施して棒材として仕上げた。また、M M 1 1とM M 1 3は、管状に加工した後、焼ならし（1 0 5 0℃×1 h r・空冷）＋焼戻し（8 0 0℃×1 h r・空冷）からなる最終熱処理を施した。製管工程は、1 回目冷間圧延＋軟化熱処理→2 回目冷間圧延＋軟化熱処理→3 回目冷間圧延＋軟化熱処理→4 回目冷間圧延＋最終熱処理により行った。

かくして得られた棒状試験片（T 1 4、T 3、T 4、T 5、E 5）および管状試験片（M M 1 1、M M 1 3）について、7 0 0℃クリープ破断試験を行った結果を図1のグラフに示す。ここで棒状試験片（T 1 4、T 3、T 4、T 5、E 5）は、直径6 mm×長さ3 0 mmのゲージ部加工を施して試験に供した。このグラフから、M M 1 1、T 4、T 5およびE 5の各試作材のクリープ破断強度が他の試作材に比べて優れていることがわかる。なお、マルテンサイト系酸化物分散強化型鋼は等方的な組織を有しており強度に異方性がないことから、管状試験片と棒状試験片の比較が可能である。

なお図1のグラフ中の矢印は、試験時間経過時において未だ破断しておらず、破断時間が延び得るものであることを表している。

〈引張強度試験〉

試作材M M 1 3、M M 1 1、T 5について、試験温度7 0 0℃および8 0 0℃で引張強度試験を行った結果を図2のグラフに示す。M M 1 1とM M 1 3についてはクリープ破断試験に供したものと同様な管状の試験片を用いた。試作材を管材として用いる場合には周方向の強度が重要となるため、直径6 . 9 mm×肉厚0 . 4 mm（M M 1 3）または直径

8. 5 mm×肉厚 0. 5 mm (MM 1 1) の管状試験片の周方向にゲージ部を設け、周方向の引張強度試験 (リング引張強度試験) を行った。ゲージ部の長さは 2 mm、幅は 1. 5 mm とした。T 5 は丸棒材であるので、直径 6 mm×長さ 3 0 mm のゲージ部を設け、軸方向の引張強度試験を行った。マルテンサイト系酸化物分散強化型鋼は等方的な組織を有しており強度に異方性がないことから、MM 1 3、MM 1 1 の引張強度試験結果と T 5 の引張強度試験結果を直接比較することができる。歪み速度は J I S Z 2 2 4 1 に従って、0. 1 % / m i n ~ 0. 7 % / m i n の間で設定した。

図 2 のグラフからわかるように、MM 1 3 の基本組成の試作材に比べて、MM 1 1 と T 5 の試作材が 0. 2 % 耐力および引張強度ともに優れている。

〈顕微鏡観察〉

上記で得られた熱間押出棒材に最終熱処理として焼ならし (1 0 5 0 °C×1 h r) 熱処理を施した各試作材について、透過型電子顕微鏡観察を行った結果を図 3 (T i 添加量 0. 2 % の試作材) と図 4 (T i 添加量 0. 5 % の試作材) に示す。

図 3 においては、T 1 4、MM 1 3、T 3 に比べて、MM 1 1 の試作材が Y_2O_3 粒子の微細高密度化が生じており、図 4 においては、T 4、T 5 のいずれも Y_2O_3 粒子の微細高密度化が生じている。

〈T i 含有量と過剰酸素量〉

各試作材について、表 2 の成分分析結果における T i 含有量と過剰酸素量 (E x . O) との関係を図 5 のグラフに示す。このグラフの斜線部分に含まれる MM 1 1、T 4、T 5、E 5 の各試作材が、クリープ破断強度や引張強度に優れ、 Y_2O_3 粒子の微細高密度化が生じているものである。すなわち、T i 含有量が 0. 1 % 以上では過剰酸素量 (E x

○) $< 0.46 \times Ti$ の関係を満たす試作材が、分散 Y_2O_3 粒子が微細高密度化し、高温強度に優れたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼をもたらすことがわかる。

なお、図 5 のグラフでは $0.22 \times Ti$ (質量%) $< ExO$ (質量%) という過剰酸素量 ExO の下限値については検討していない。下限値については、後述する図 8 および図 9 を参照して説明する。

〈Ti 含有量の調整〉

基本組成の MM13 試作材 (Ti 含有量 0.21%; 過剰酸素量 $0.137 > 0.46 \times Ti$) と、Ti 含有量を増加した T4 試作材 (Ti 含有量 0.46%; 過剰酸素量 $0.107 < 0.46 \times Ti$) とを比較すると、T4 の方が分散 Y_2O_3 粒子の微細高密度化が生じており、クリープ破断強度も高いものとなっている。

また、基本組成の MM13 に Fe_2O_3 を添加して意図的に過剰酸素量を増加させた T3 試作材 (Ti 含有量 0.21%; 過剰酸素量 $0.147 > 0.46 \times Ti$) は、基本組成の MM13 試作材より分散 Y_2O_3 粒子が粗大化しており、クリープ破断強度も低下している。しかし、過剰酸素量が増加した T3 試作材に対して Ti をさらに増加して添加することにより、T5 試作材 (Ti 含有量 0.46%; 過剰酸素量 $0.167 < 0.46 \times Ti$) に見られるように、過剰酸素量を $0.46 \times Ti$ % 未満とすることができ、T3 に比べて分散 Y_2O_3 粒子を微細高密度化でき、クリープ破断強度も向上させることができる。

このことから、鋼中の Ti 含有量を 0.1 ~ 0.5 % の範囲内で過剰酸素量 $< 0.46 \times Ti$ となるように調整したマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼は、分散 Y_2O_3 粒子が微細高密度化され、高温強度に優れたものとなることがわかる。

〈Ar ガスの純度〉

基本組成のMM13試作材（過剰酸素量 $0.137 > 0.46 \times Ti$ ）と同じ組成のE5試作材（過剰酸素量 $0.084 < 0.46 \times Ti$ ）でも、機械的合金化処理時のAr雰囲気を用いるArガスを高純度の99.99%から超高純度の99.9999%とすることにより、アトライター内での攪拌中に酸素の混入が低減でき、鋼中の過剰酸素量を $0.46 \times Ti$ %未満に抑えることができる。

このことから、機械的合金化処理時のAr雰囲気を99.9999%以上の超高純度Arガスとすることにより、分散 Y_2O_3 粒子が微細高密度化され、高温強度に優れたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼が得られることがわかる。

〈機械的合金化処理時の攪拌エネルギーの調整〉

基本組成のMM13試作材（過剰酸素量 $0.137 > 0.46 \times Ti$ ）と、同じ組成のMM11試作材（過剰酸素量 $0.07 < 0.46 \times Ti$ ）とを比較すると、機械的合金化処理時のアトライター内部攪拌装置のピンの長さを通常より短くして攪拌エネルギーを小さくして得られたMM11試作材が過剰酸素量を $0.46 \times Ti$ %未満に抑えることができる。

また、MM11試作材は、MM13試作材に比べて分散 Y_2O_3 粒子を微細高密度化でき、クリープ破断強度や引張強度を向上させることができる。

このことから、機械的合金化処理時の攪拌エネルギーを小さくして攪拌時の酸素巻き込み量を抑制することにより、分散 Y_2O_3 粒子が微細高密度化され、高温強度に優れたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼が得られることがわかる。

〈 Y_2O_3 粉末に代えて金属Y粉末の使用〉

表3は、試作材の目標組成と目標過剰酸素量をまとめて示している。

なお、表 3 中の E 5、T 3 については、表 1 中の試作材と同じである。

E 5、E 7 は Y_2O_3 粉末を添加した基本組成の標準材であり、目標過剰酸素量を 0.08% としている。Y 1、Y 2、Y 3 は Y_2O_3 粉末の代わりに金属 Y 粉末を添加したものである。すなわち、Y 1 は金属 Y 粉末を添加し、不安定酸化物 (Fe_2O_3) を添加せずに目標過剰酸素量を 0% としている。Y 2 と Y 3 は、金属 Y 粉末とともに Fe_2O_3 粉末をそれぞれ 0.15% および 0.29% 添加し、目標過剰酸素量をそれぞれ 0.05% および 0.09% としている。T 3 は、E 5、E 7 の基本組成に Fe_2O_3 粉末を添加して過剰酸素量を増加させている。

試作材 Y 1、Y 2、Y 3、E 7 はいずれも前述した MM 13 と同様な製造方法および製造条件により熱間押出棒材とし、最終熱処理としては、炉冷熱処理 ($1050^{\circ}C \times 1\text{ hr} \rightarrow 600^{\circ}C$ ($30^{\circ}C/h\text{ r}$)) または焼ならし ($1050^{\circ}C \times 1\text{ hr} \cdot \text{空冷}$) + 焼戻し ($780^{\circ}C \times 1\text{ hr} \cdot \text{空冷}$) 熱処理を行った。

各試作材の成分分析を行った結果を表 4 にまとめて示す。

[表 3]

試料	目標組成	特徴
Y1	0.13C-9Cr-2W-0.2Ti-0.28Y	目標過剩酸素量: 0wt%
Y2	0.13C-9Cr-2W-0.2Ti-0.28Y-0.15Fe ₂ O ₃	目標過剩酸素量: 0.05wt%
Y3	0.13C-9Cr-2W-0.2Ti-0.28Y-0.29Fe ₂ O ₃	目標過剩酸素量: 0.09wt%
E5, E7	0.13C-9Cr-2W-0.20Ti-0.35Y ₂ O ₃	標準材 (目標過剩酸素量: 0.08wt%)
T3	0.13C-9Cr-2W-0.20Ti-0.35Y ₂ O ₃ -0.17Fe ₂ O ₃	過剩酸素添加材 (目標過剩酸素量: 0.13wt%)

[表 4]

化学成分 (wt%)															
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	Ti	Y	O	N	Ar	Y ₂ O ₃	ExO
Y1	0.13	0.012	<0.01	<0.005	0.002	0.01	8.85	1.93	0.20	0.27	0.099	0.014	0.0054	0.34	0.026
Y2	0.13	0.005	<0.01	<0.005	0.002	0.01	8.87	1.96	0.21	0.28	0.12	0.012	0.0055	0.36	0.044
Y3	0.14	0.020	<0.01	<0.005	0.002	<0.01	8.86	1.97	0.21	0.28	0.18	0.010	0.0050	0.36	0.104
E7	0.14	0.007	0.02	<0.005	0.003	0.02	8.92	1.97	0.20	0.27	0.16	0.0099	0.0047	0.34	0.087
E5	0.13	<0.005	<0.01	<0.005	0.002	0.01	8.89	1.97	0.21	0.28	0.16	0.0087	0.0048	0.36	0.084
T3	0.13	<0.005	<0.01	0.002	0.003	0.01	8.75	1.93	0.21	0.27	0.22	0.012	0.0049	0.34	0.147

図6は、各試作材の目標過剰酸素量と実測値との関係を示すグラフである。ここで目標過剰酸素量は、 Fe_2O_3 粉末と Y_2O_3 粉末から持ち込まれる酸素の他に、原料粉末から約0.04%、機械的合金化処理中に約0.04%、合計0.08%の酸素混入を考慮して設定したものである。なお、原料粉末（Fe、Cr、W、Ti）中の不純物酸素量と機械的合金化処理中の混入酸素量は、それぞれ原料粉末と機械的合金化処理後の化学成分を不活性溶融法により測定して求めた値である。

図6から、過剰酸素量の目標値と実測値は0.1%以下の低量でもほぼ一致しており、金属Yと Fe_2O_3 の複合添加により Y_2O_3 が形成され、0.1%以下の低い範囲で過剰酸素量を制御可能であることがわかる。

図7は、各試作材の700℃高温クリープ試験結果を示し、(a)はクリープ破断試験結果を、(b)は1000時間破断応力の過剰酸素量依存性をそれぞれ示すグラフである。過剰酸素量が0.08%近傍の試作材E5とE7で高温クリープ強度はピークとなっており、0.08%の前後では強度は低下する傾向が見られる。このことから、高温強度の改善のためには、0.08%近傍の低いレベルでの過剰酸素量の調整が有効であること、かような低レベルの過剰酸素量の制御手段として、 Y_2O_3 粉末に代えて金属Y粉末を添加することが有効であること、さらには、過剰酸素量の過度の低減は高温強度を低下させるため、鋼中の過剰酸素量は $0.46 \times \text{Ti} \%$ 未満という上限値だけでなく下限値も設定する必要があることがわかる。

図8は、各試作材の700℃高温クリープ試験結果の TiO_x （ Ex / Ti 原子数比）依存性を示し、(a)は1000時間推定破断応力の TiO_x 依存性を、(b)は引張強さの TiO_x 依存性をそれぞれ示すグラフである。これらのグラフから、 TiO_x が0.65から1.4

の範囲（斜線範囲）でクリープ強度および引張強度がピークとなることがわかる。

図 9 は、各試作材の Ti 添加量と過剰酸素量 ExO との関係のプロットしたグラフであり、図 8 においてクリープ強度がピークとなる $[0.65 \times \text{Ti (原子\%)} < \text{ExO (原子\%)} < 1.4 \times \text{Ti (原子\%)}]$ の範囲を斜線で示してある。上記の原子%で表した関係を質量%に換算すると $[0.22 \times \text{Ti (質量\%)} < \text{ExO (質量\%)} < 0.464 \times \text{Ti (質量\%)}]$ となる。

前述したように、Ti は Y_2O_3 粉末と複合酸化物を形成し、酸化物粒子を微細化させる働きがあるが、この作用は Ti 添加量が 1.0% を超えると飽和する傾向があり、0.1% 未満では微細化作用が小さい。このことから、Ti 添加量が 0.1% から 1.0% の範囲で、過剰酸素量を $[0.22 \times \text{Ti (質量\%)} < \text{ExO (質量\%)} < 0.464 \times \text{Ti (質量\%)}]$ の範囲内、すなわち図 9 のグラフの斜線範囲内に制御することによって、高温強度に優れたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼を製造することができる。

産業上の利用可能性

以上説明したところからわかるように本発明によれば、鋼中の過剰酸素量に着目して、この過剰酸素量を所定の範囲となるように Ti 含有量を調整し、あるいは製造過程での酸素の混入を低減することによって、酸化物分散粒子が微細高密度化された組織を確実に得ることができ、その結果、優れた高温強度を有するマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 質量%で、Cが0.05～0.25%、Crが8.0～12.0%、Wが0.1～4.0%、Tiが0.1～1.0%、 Y_2O_3 が0.1～0.5%、残部がFeおよび不可避不純物からなる Y_2O_3 粒子を分散させたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼において、鋼中の過剰酸素量ExO（鋼中の酸素量から Y_2O_3 中の酸素量を差し引いた値）が

$$0.22 \times Ti (\text{質量}\%) < ExO (\text{質量}\%) < 0.46 \times Ti (\text{質量}\%)$$

となるようにTiの含有量を前記0.1～1.0質量%の範囲内で調整することにより分散酸化物粒子を微細高密度化したことを特徴とする高温強度に優れたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼。

2. 元素粉末または合金粉末と Y_2O_3 粉末をAr雰囲気中で機械的合金化処理することにより、質量%で、Cが0.05～0.25%、Crが8.0～12.0%、Wが0.1～4.0%、Tiが0.1～1.0%、 Y_2O_3 が0.1～0.5%、残部がFeおよび不可避不純物からなる Y_2O_3 粒子を分散させたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼を製造する方法において、前記Ar雰囲気として純度99.99質量%以上のArガスを用いることにより、鋼中の過剰酸素量ExO（鋼中の酸素量から Y_2O_3 中の酸素量を差し引いた値）を

$$0.22 \times Ti (\text{質量}\%) < ExO (\text{質量}\%) < 0.46 \times Ti (\text{質量}\%)$$

となるようにしたことを特徴とする高温強度に優れたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼の製造方法。

3. 元素粉末または合金粉末と Y_2O_3 粉末をAr雰囲気中で機械的合金化処理することにより、質量%で、Cが0.05～0.25

%、Crが8.0～12.0%、Wが0.1～4.0%、Tiが0.1～1.0%、 Y_2O_3 が0.1～0.5%、残部がFeおよび不可避不純物からなる Y_2O_3 粒子を分散させたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼を製造する方法において、機械的合金化処理時の攪拌エネルギーを小さくして攪拌時の酸素巻き込みを抑制することにより、鋼中の過剰酸素量ExO（鋼中の酸素量から Y_2O_3 中の酸素量を差し引いた値）を

$$0.22 \times Ti(\text{質量}\%) < ExO(\text{質量}\%) < 0.46 \times Ti(\text{質量}\%)$$

となるようにしたことを特徴とする高温強度に優れたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼の製造方法。

4. 元素粉末または合金粉末と Y_2O_3 粉末をAr雰囲気中で機械的合金化処理することにより、質量%で、Cが0.05～0.25%、Crが8.0～12.0%、Wが0.1～4.0%、Tiが0.1～1.0%、 Y_2O_3 が0.1～0.5%、残部がFeおよび不可避不純物からなる Y_2O_3 粒子を分散させたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼を製造する方法において、前記 Y_2O_3 粉末に代えて金属Y粉末または Fe_2Y 粉末を使用することにより、鋼中の過剰酸素量ExO（鋼中の酸素量から Y_2O_3 中の酸素量を差し引いた値）を

$$0.22 \times Ti(\text{質量}\%) < ExO(\text{質量}\%) < 0.46 \times Ti(\text{質量}\%)$$

となるようにしたことを特徴とする高温強度に優れたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼の製造方法。

FIG. 1

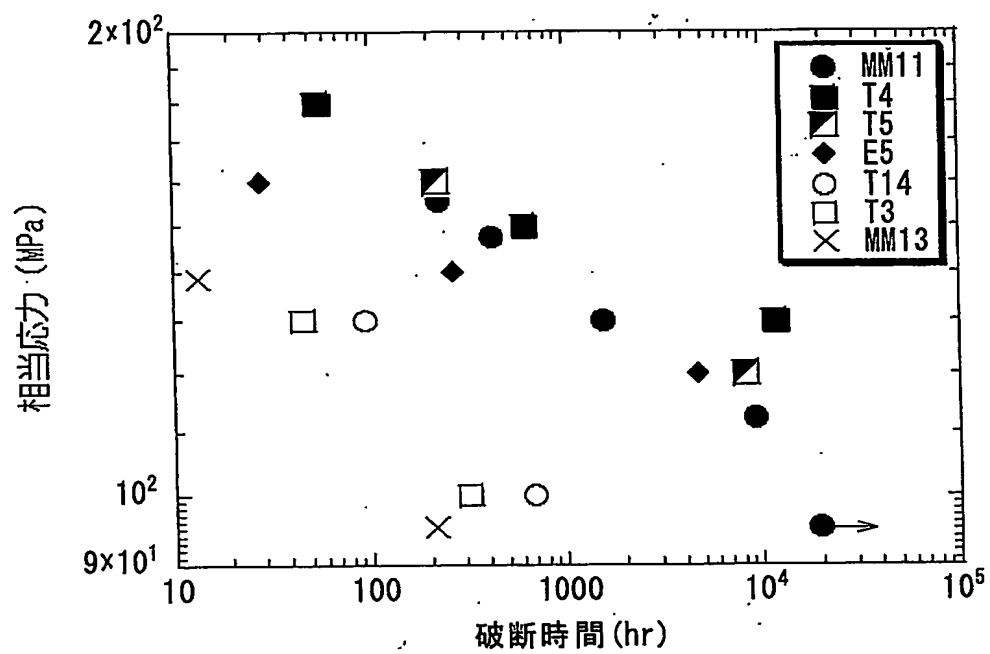
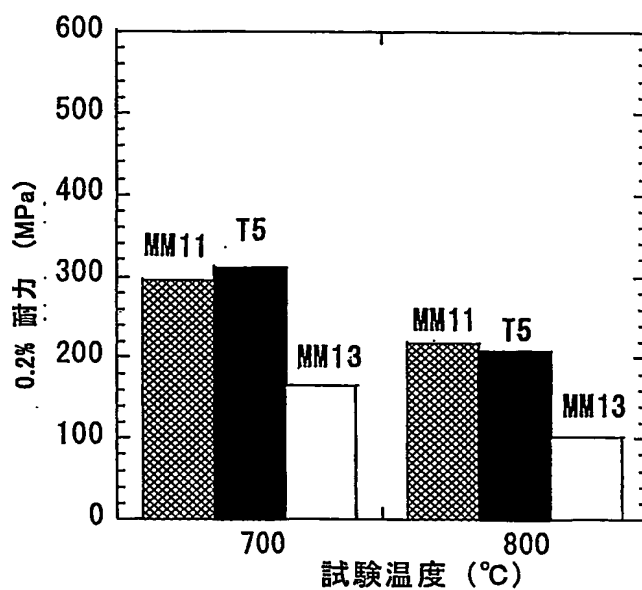


FIG. 2

(a) 0.2%耐力



(b) 引張強度

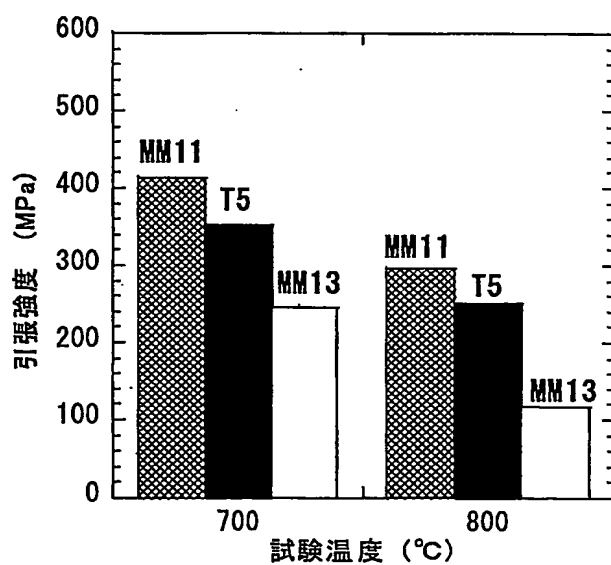
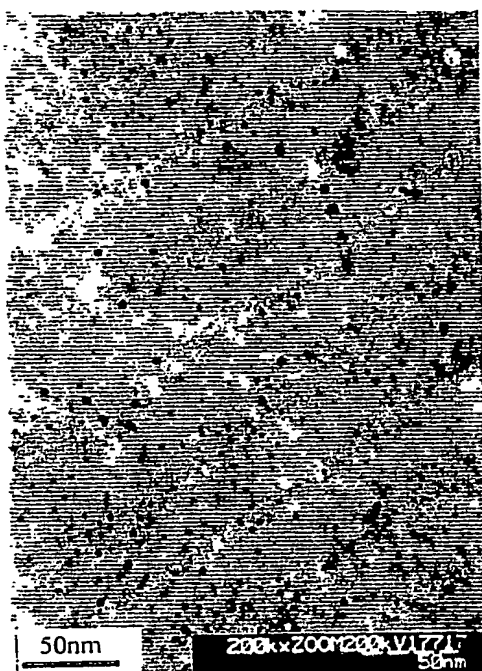
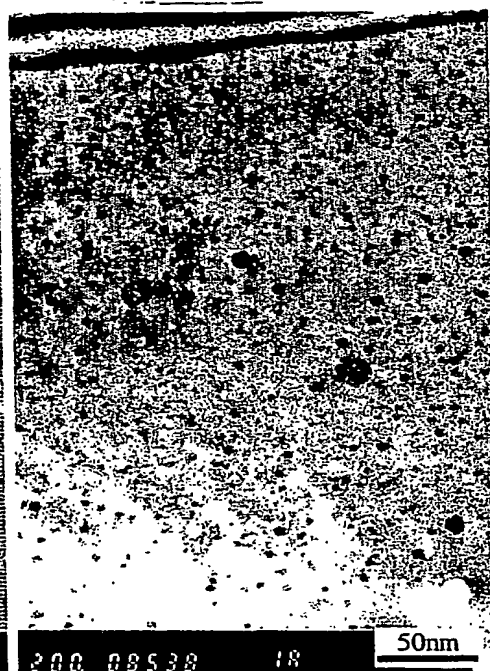


FIG. 3

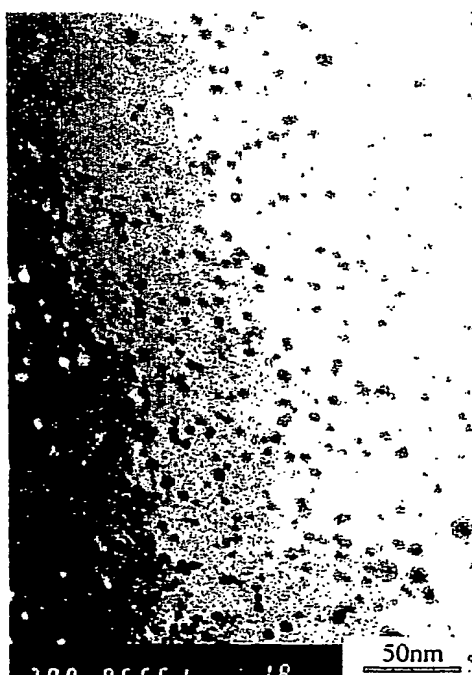
MM11



T14



MM13



T3

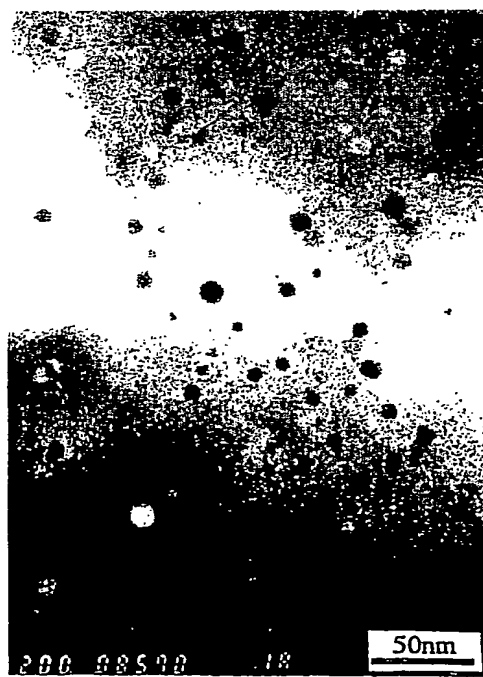
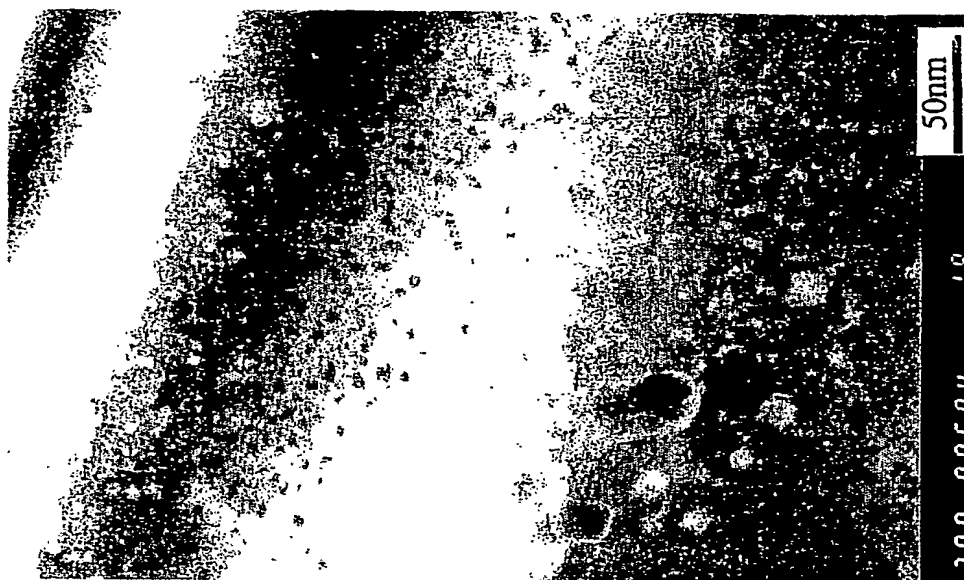


FIG. 4

T5



T4

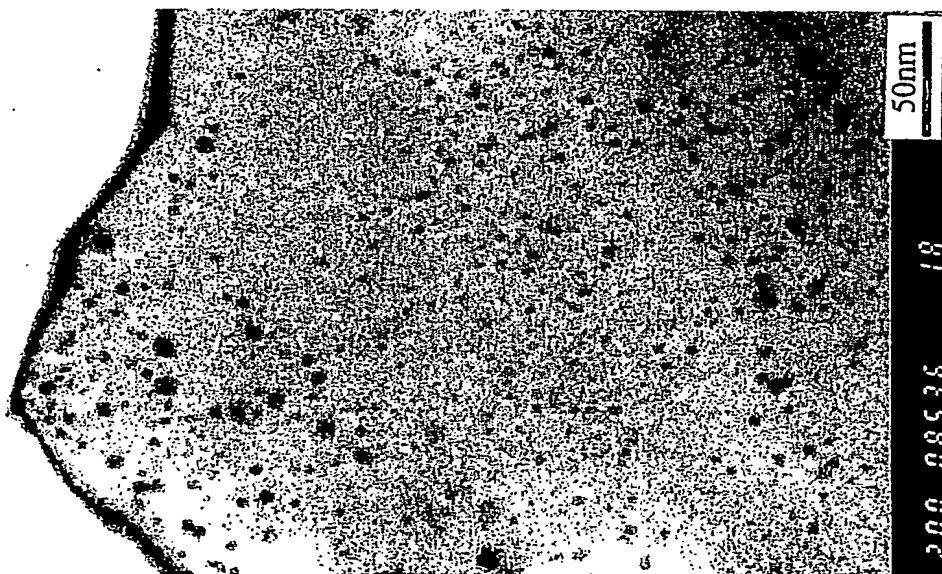


FIG. 5

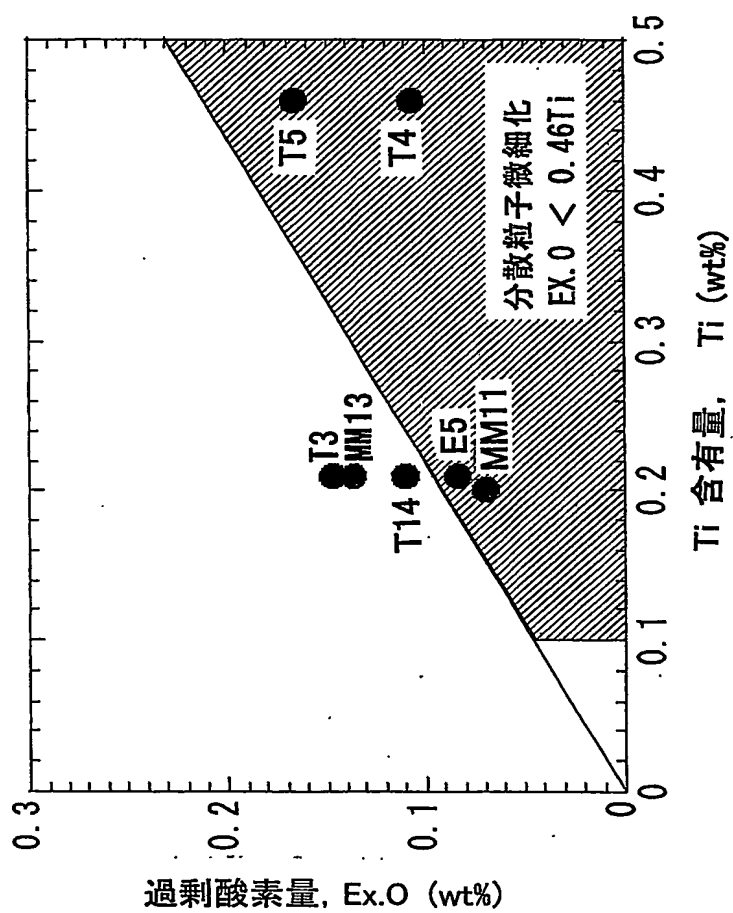


FIG. 6

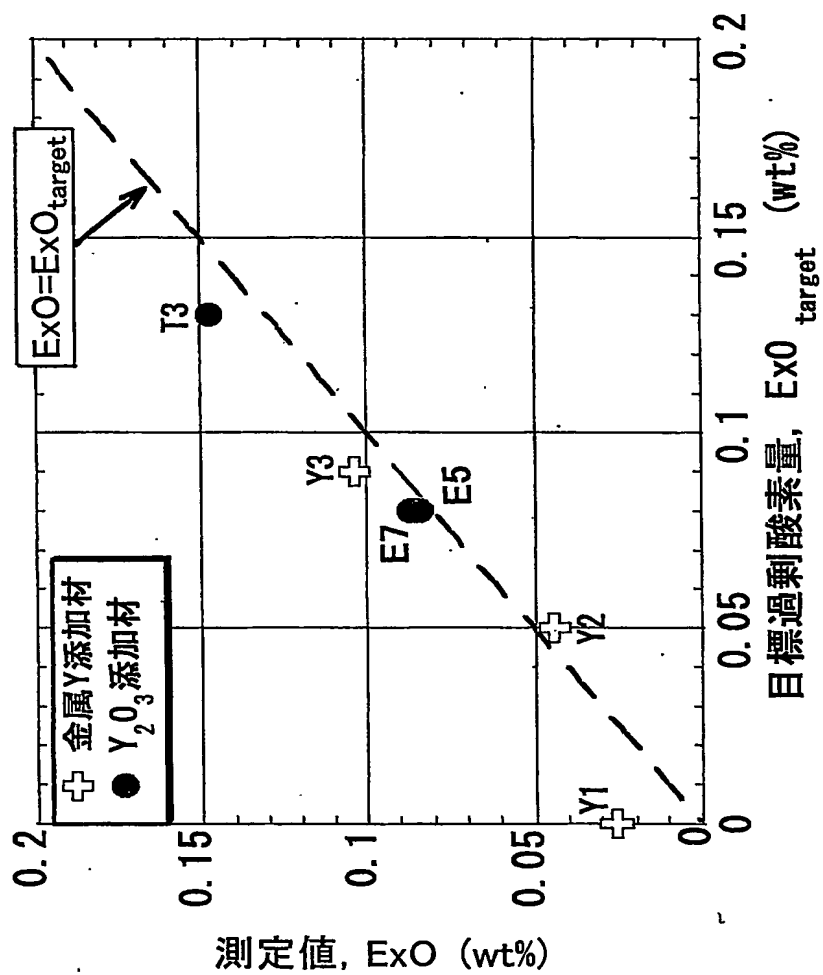
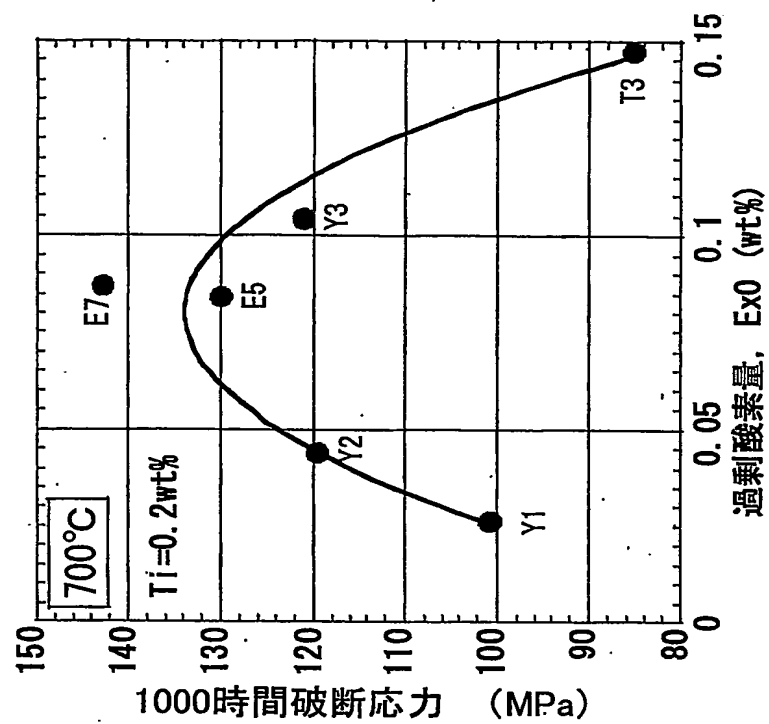
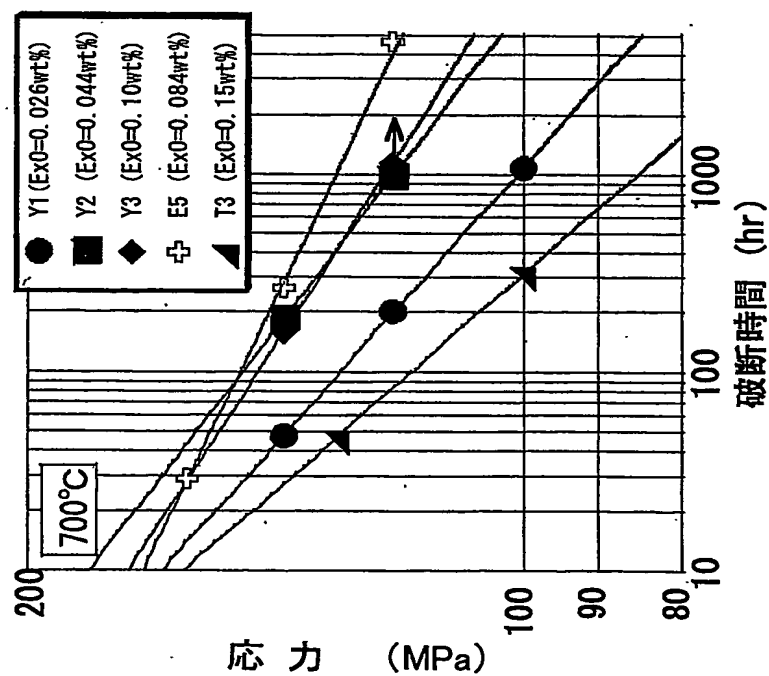


FIG. 7



(b) 破断応力の過剰酸素量依存性



(a) クリープ破断試験

FIG. 8

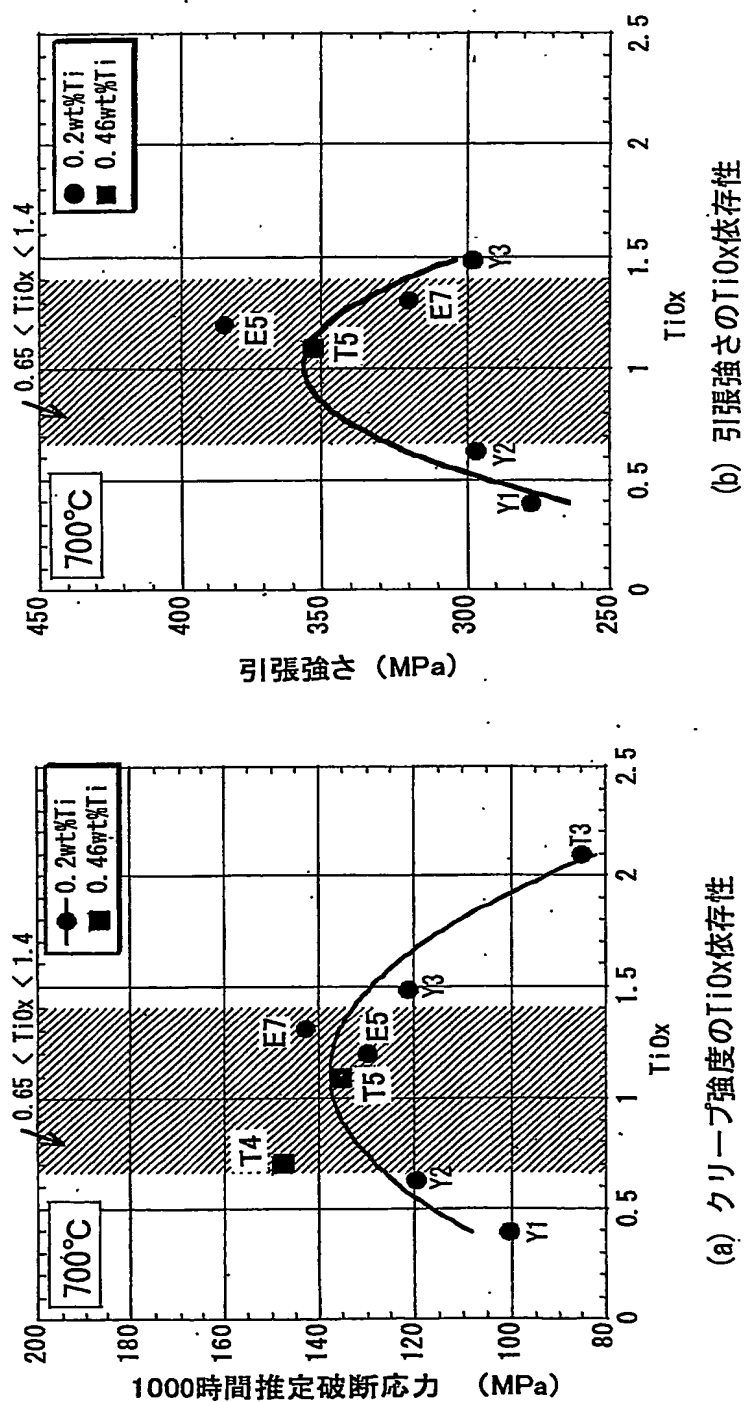
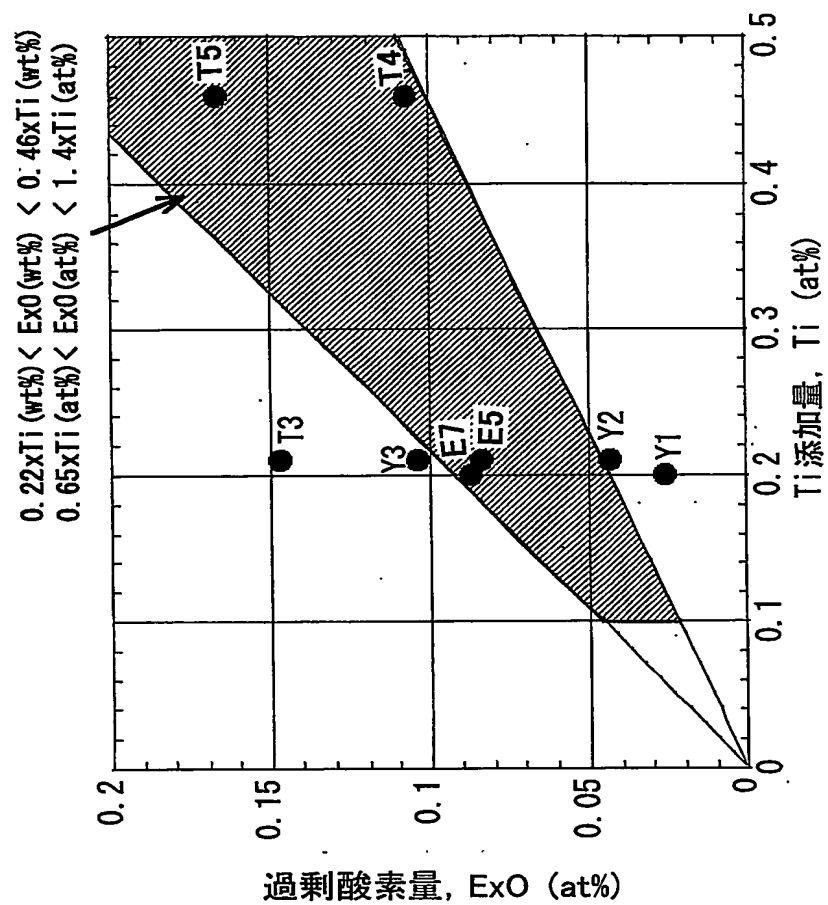


FIG. 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10081

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C22C33/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C22C33/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0949346 A1 (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE), 13 October, 1999 (13.10.99), & JP 11-343526 A	1-4
Y	US 4963200 A (Doryokuro Kakunenryo Kaihatsu Jigyodan), 16 October, 1990 (16.10.90), & JP 01-272746 A	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 September, 2003 (26.09.03)

Date of mailing of the international search report
07 October, 2003 (07.10.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C22C33/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C22C33/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	次頁参照	

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.09.03

国際調査報告の発送日

07.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 一正



4 K

7 4 5 4

電話番号 03-3581-1101 内線 6729

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 0949346 A1 (COMMISSARIAT A L' ENERGIE ATOMIQUE) 1999.10.13 & JP 11-343526 A	1-4
Y	US 4963200 A (Doryokuro Kakunenryo Kaihatsu Jigyodan) 1990.10.16 & JP 01-272746 A	1-4